

10/612,145

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 5 日
Date of Application:

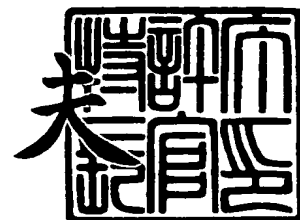
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 9 6 7 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 9 6 7 8 5]

出 願 人 H O Y A 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 3 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1840-RF

【提出日】 平成14年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/00

【発明の名称】 近赤外光吸収ガラス、近赤外光吸収素子および近赤外光
吸収フィルター

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 山根 理恵

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 蜂谷 洋一

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

 【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

 【識別番号】 100080850

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中村 静男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006976

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717248

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 近赤外光吸収ガラス、近赤外光吸収素子および近赤外光吸収フィルター

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン%表示で、 P^{5+} 23～41%、 Al^{3+} 4～16%、 Li^{+} 11～40%、 Na^{+} 3～13%、 R^{2+} 12～53%（ただし、 R^{2+} は Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計量）、および Cu^{2+} 2.6～4.7%を含むと共に、アニオン成分として F^{-} および O^{2-} を含むことを特徴とする近赤外光吸収ガラス。

【請求項2】 カチオン成分として、 Zn^{2+} を含む請求項1に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項3】 アニオン%表示で、 F^{-} 25～48%および O^{2-} 52～75%を含む請求項1または2に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項4】 厚さ0.5mmに換算した場合に、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が630nm未満である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項5】 実質的にヒ素および鉛を含まず、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615nmになる厚さが0.1～0.8mmの範囲にあって、前記厚さにおける波長400nmの透過率が80%以上、波長800～1000nmの透過率が5%未満、波長1200nmの透過率が20%未満である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項6】 液相温度が750℃以下である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項7】 実質的にヒ素および鉛を含まず、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615nmになる厚さが0.1～0.8mmの範囲にあって、前記厚さにおける波長400nmの透過率が80%以上、波長800～1000nmの透過率が5%未満、波長1200nmの透過率が20%未満であることを特徴とする近赤外光吸収ガラス。

【請求項 8】 銅含有のフッ燐酸塩ガラスである請求項 7 に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項 9】 液相温度が 750℃以下である請求項 7 または 8 に記載の近赤外光吸収ガラス。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の近赤外光吸収ガラスからなる近赤外光吸収素子。

【請求項 11】 請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の近赤外光吸収ガラスからなるガラス板を備えたことを特徴とする近赤外光吸収フィルター。

【請求項 12】 固体撮像素子の色感度補正に用いられる請求項 11 に記載の近赤外光吸収フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、近赤外光吸収ガラス、近赤外光吸収素子および近赤外光吸収フィルターに関する。さらに詳しくは、本発明は、CCDなどの固体撮像素子の色感度補正などに用いられる近赤外光吸収フィルター等に好適な、耐候性に優れる近赤外光吸収ガラス、並びに該ガラスからなる近赤外光吸収素子およびデジタルカメラやVTRカメラなどの色補正フィルター等として用いられる近赤外光吸収フィルターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

デジタルカメラやVTRカメラに用いられるCCDなどの固体撮像素子の分光感度は、可視域から1100nm付近の近赤外域にわたる。したがって、近赤外域を吸収するフィルターを用いて人間の視感度に近似させる画像を得ている。この目的のフィルターガラスとして、燐酸塩ガラスにCuOを添加したガラスが用いられてきたが、燐酸塩ガラスは耐候性が悪く、長期間高温高湿に曝すとガラス表面のあれや白濁が生じるという欠点があった。そのためフッ素成分を含み耐候性に優れるフッ燐酸塩ガラスを基本組成とした近赤外光吸収フィルターガラスが開発され、市販されている。

この種のガラスとしては、例えばフッ燐酸塩ガラスにCuOを添加した近赤外光吸収フィルターガラスが開示されている（特開平2-204342号公報）。

【0003】

ところで、近年、デジタルカメラやVTRカメラの小型化により、カメラの光学系も省スペースが求められている。それに伴って、近赤外光吸収フィルターガラスも薄板化が望まれている。しかしながら、従来の近赤外光吸収フィルターガラスをそのまま薄板化すると、近赤外光吸収も小さくなり、所望の分光特性が得られない。そのため、着色成分を増量して薄板化による吸収低下を補うことが必要になる。しかしながら、上記従来の近赤外光吸収フィルターガラスはCuの濃度を高くするとCuの価数が増え、400nm付近の透過率が低下して青緑色になるという問題があった。

【0004】

例えば、特開平2-204342号公報には実施例2において、ガラス厚さ0.3mmの場合の透過率が示されているが、As₂O₃を含有するガラス以外では、400nmの透過率が80%を大きく下回っている。すなわち、Cuを高濃度にしてガラスを薄板化すると、400nmの透過率が低下し、緑色になることを示している。この実施例ではAs₂O₃で透過率悪化を改善しているが、As₂O₃は有害成分であり、研磨スラッジや研磨廃液に含まれると公害の原因になるので好ましくない。

【0005】

さらに、Cuを増量すると耐失透性が悪化し、ガラス中に結晶が析出しやすくなる上、液相温度が上昇しガラス成形温度が困難になる、液相温度における粘度が低下し、成形ガラス中で熔融ガラスの対流が起こり、脈理が生じやすくなるなどの問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の近赤外光吸収フィルターガラスが有する欠点を克服し、有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、フィルターの厚みを薄くすることができ、かつ耐候性に優れた近赤外光吸収ガラスお

よび該ガラスからなる近赤外光吸収素子と該ガラスを用いた近赤外光吸収フィルターを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する近赤外光吸収ガラスおよび特定の透過率特性を有する近赤外光吸収ガラスにより、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、

(1) カチオン%表示で、 P^{5+} 23～41%、 Al^{3+} 4～16%、 Li^{+} 11～40%、 Na^{+} 3～13%、 R^{2+} 12～53%（ただし、 R^{2+} は Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計量）、および Cu^{2+} 2.6～4.7%を含むと共に、アニオン成分として F^{-} および O^{2-} を含むことを特徴とする近赤外光吸収ガラス（以下、近赤外光吸収ガラスIと称す。）、

(2) カチオン成分として、 Zn^{2+} を含む上記(1)項に記載の近赤外光吸収ガラス、

【0009】

(3) アニオン%表示で、 F^{-} 25～48%および O^{2-} 52～75%を含む上記(1)または(2)項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(4) 厚さ0.5mmに換算した場合に、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が630nm未満である上記(1)ないし(3)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(5) 実質的にヒ素および鉛を含まず、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615nmになる厚さが0.1～0.8mmの範囲にあって、前記厚さにおける波長400nmの透過率が80%以上、波長800～1000nmの透過率が5%未満、波長1200nmの透過率が20%未満である上記(1)ないし(4)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス、

【0010】

(6) 液相温度が750℃以下である上記(1)ないし(5)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(7) 実質的にヒ素および鉛を含まず、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615nmになる厚さが0.1～0.8mmの範囲にあって、前記厚さにおける波長400nmの透過率が80%以上、波長800～1000nmの透過率が5%未満、波長1200nmの透過率が20%未満であることを特徴とする近赤外光吸収ガラス（以下、近赤外光吸収ガラスIIと称す。）、

【0011】

(8) 銅含有のフッ磷酸塩ガラスである上記(7)項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(9) 液相温度が750℃以下である上記(7)または(8)項に記載の近赤外光吸収ガラス、

(10) 上記(1)ないし(9)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラスからなる近赤外光吸収素子、

【0012】

(11) 上記(1)ないし(9)項のいずれか1項に記載の近赤外光吸収ガラスからなるガラス板を備えたことを特徴とする近赤外光吸収フィルター、および

(12) 固体撮像素子の色感度補正に用いられる上記(11)項に記載の近赤外光吸収フィルター、

を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の近赤外光吸収ガラスには、以下に示す近赤外光吸収ガラスIおよびIIの2つの態様があり、まず、近赤外光吸収ガラスIについて説明する。

【0014】

本発明の近赤外光吸収ガラスIは、カチオン%表示で、 P^{5+} 23～41%、 Al^{3+} 4～16%、 Li^{+} 11～40%、 Na^{+} 3～13%、 R^{2+} 12～

53% (ただし、 R^{2+} は Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計量)、および Cu^{2+} 2.6~4.7%を含むと共に、アニオン成分として F^- および O^{2-} を含むガラスである。

【0015】

このガラスIは、フッ磷酸塩ガラスであって、光吸収特性において重要な働きをする Cu 濃度を変化させても Cu の価数変化が起こりにくいベース組成に、所要の Cu を添加することによって優れた近赤外域吸収特性と波長400nmにおける高い透過率を実現したものである。この観点から、ガラス中のアニオン成分が F^- および O^{2-} からなることが望ましい。

【0016】

以下にガラスIの組成限定理由について述べる。なお、ガラスIの説明に限らず、以下の説明では、カチオン成分の含有量をカチオン%により表示し、アニオン成分の含有量をアニオン%により表示するものとする。

【0017】

P^{5+} はフッ磷酸塩ガラスの基本成分であり、赤外域の吸収をもたらす重要な成分である。23%未満では色補正機能が悪化して緑色を帯びる。逆に41%を超えると耐候性、耐失透性が悪化する。したがって P^{5+} の含有量は23~41%に限定される。好ましくは25~40%である。

Al^{3+} はフッ磷酸塩ガラスの耐失透性を向上させる重要な成分である。4%未満では耐失透性が悪く、液相温度が高くなり高品質なガラスの溶解成形が困難になる。逆に16%を超えても耐失透性が悪化する。したがって Al^{3+} の含有量は4~16%に限定される。好ましくは8~16%である。

【0018】

Li^+ はガラスの耐失透性を改善させる有用な成分であるが、11%未満ではその効果がなく、逆に40%を超えるとガラスの耐久性、加工性が悪化する。したがって Li^+ の含有量は11~40%に限定される。好ましくは11~25%である。

Na^+ もガラスの耐失透性を改善させる有用な成分であるが、3%未満ではその効果がなく、13%を超えるとガラスの耐久性、加工性が悪化する。したがっ

て Na^+ の含有量は3～13%に限定される。好ましくは4～13%である。

【0019】

R^{2+} (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+}) はフッリン酸塩ガラスにおいて、ガラスの耐失透性、耐久性、加工性を向上させる有用な成分である。 R^{2+} の合計は12%未満ではガラスの耐失透性、耐久性が劣化し、逆に53%を超えると耐失透性が悪化する。したがって R^{2+} の含有量は12～53%に限定される。好ましくは15～35%である。

なお、 Mg^{2+} の好ましい範囲は2～6%、 Ca^{2+} の好ましい範囲は6～12%、 Sr^{2+} の好ましい範囲は4～9%、 Ba^{2+} の好ましい範囲は3～8%、 Zn^{2+} の好ましい範囲は0%より多く6%以下である。

【0020】

Zn^{2+} は任意成分ではあるが、耐失透性を向上させる上で含有させることが好ましい。この観点から Zn^{2+} の望ましい範囲は0%より多く6%以下であり、より望ましい範囲は2～6%である。

Cu^{2+} は光吸収特性において重要な働きをする成分であり、2.6%未満では赤外吸収が小さく、厚さ0.5mmに換算した透過率が波長400～700nmの範囲において、透過率50%を示す波長が630nm以上となってしまう、固体撮像素子用のフィルターに用いた場合、良好な色補正が難しくなる。逆に4.7%を超えると耐失透性が悪化する。したがって Cu^{2+} の含有量は2.6～4.7%に限定される。好ましくは2.8～4.7%である。

【0021】

なお、 Sb^{3+} 、 Ce^{4+} を任意成分として加えることができる。これらの成分は、ガラスの短波長域、特に波長400nmの透過率を向上させる上で有効な成分である。好ましい量はともに0～1%（カチオン%）、より好ましい量は、0.001～1%、さらに好ましい量は、0.001～0.1%である。 Sb^{3+} と Ce^{4+} を同時に導入する場合は、合計量を1%以下とするのが好ましい。 Sb^{3+} 、 Ce^{4+} のうち、短波長域の透過率を向上させる上で特に有効なものは、 Sb^{3+} である。

【0022】

O^{2-} はガラス I において特に重要なアニオン成分である。52%未満では2価の Cu^{2+} が還元され1価の Cu^{+} となりやすく短波長域、特に400nm付近の吸収が大きくなってしまい、緑色を呈する傾向がある。したがって O^{2-} の含有量は52~75%にすることが好ましく、53~75%とするのがより好ましい。

【0023】

F^{-} はガラスの融点を下げ、耐候性を向上させる重要なアニオン成分である。25%未満では耐候性が悪化しやすく、逆に48%を超えると O^{2-} の含有量が減少するため1価の Cu^{+} による400nm付近の着色を生じやすくなる。したがって F^{-} の含有量は25~48%にするのが好ましく、25~47%にするのがより好ましい。

【0024】

K^{+} 、 Zr^{4+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Si^{4+} 、 B^{3+} は耐失透性の向上、ガラス粘度の調整、透過率の調整、清澄の目的で適宜用いることができる。これらの群から選ばれる少なくとも1種のカチオン成分を合計で5%未満加えることができる。好ましくは2%以下である。

【0025】

ガラス I の好ましい組成は上記のとおりであるが、以下、そのうちのいくつかを例示する。

(1) ガラス I-a-1

25~48%の F^{-} と52~75%の O^{2-} を含むガラス I。

(2) ガラス I-a-2

25~47%の F^{-} と53~75%の O^{2-} を含むガラス I。

【0026】

(3) ガラス I-b-1

カチオン成分として Zn^{2+} を含むガラス I。

(4) ガラス I-b-2

P^{5+} 、 Al^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} よりなるカチオン成分と、 F^{-} 、 O^{2-} よりなるアニオン成分を含むガラス I。

。

【0027】

(5) ガラス I-c-1

実質的にヒ素及び鉛を含まないガラス I。ただし、実質的に含まないとはガラス原料としてこれらの元素を使用しないことを意味する。不純物としても排除することが望ましい。

ヒ素、鉛は有害物質であり、環境影響上、排除することが好ましいが、このガラスによれば、研削、研磨、切断などの機械加工により生じる廃棄物（研磨スラッジや研磨廃液など）中に上記有害成分が含まれていないので、環境への影響を軽減することができる。

【0028】

(6) ガラス I-c-2

実質的にヒ素、アンチモン、セリウム、鉛を含まないガラス I。

(7) ガラス I-d-1

R^{2+} 成分として、 Mg^{2+} 2～6%、 Ca^{2+} 6～12%+、 Sr^{2+} 4～9%、 Ba^{2+} 3～8%、 Zn^{2+} 0～6%を含むガラス I。

【0029】

(8) ガラス I-d-2

R^{2+} 成分として、 Mg^{2+} 2～6%、 Ca^{2+} 6～12%+、 Sr^{2+} 4～9%、 Ba^{2+} 3～8%、 Zn^{2+} 0%より多く6%以下を含むガラス I。

(9) ガラス I-d-3

R^{2+} 成分として、 Mg^{2+} 2～6%、 Ca^{2+} 6～12%+、 Sr^{2+} 4～9%、 Ba^{2+} 3～8%、 Zn^{2+} 2～6%を含むガラス I。

【0030】

(10) ガラス I-e-1

カチオン成分として、 P^{5+} 25～40%、 Al^{3+} 8～16%、 Li^{+} 11～25%、 Na^{+} 4～13%、 R^{2+} 15～35%を含むガラス I。

(11) ガラス I-e-2

カチオン成分として、 P^{5+} 25～40%、 Al^{3+} 8～16%、 Li^{+} 11～25%、 Na^{+} 4～13%、 R^{2+} 15～35%、 Zn^{2+} 0%より多く

6%以下を含むガラス I。

【0031】

(12) ガラス I-e-3

カチオン成分として、 P^{5+} 25~40%、 Al^{3+} 8~16%、 Li^{+} 1~25%、 Na^{+} 4~13%、 R^{2+} 15~35%、 Zn^{2+} 2~6%を含むガラス I。

(13) ガラス I-f

カチオン成分として、 Cu^{2+} 2.8~4.7%を含むガラス I。

【0032】

(14) ガラス I-g-1

カチオン成分として、 Sb^{3+} 0~1%を含むガラス I。

(15) ガラス I-g-2

カチオン成分として、 Sb^{3+} 0.001~0.1%を含むガラス I。

【0033】

次にガラス I の特性について説明する。

〈透過率特性〉

ガラスの透過率は厚みによって変化するが、均質なガラスであれば、光の透過する方向におけるガラスの厚さと透過率がわかれば、所定の厚さの透過率を計算によって求めることができる。ガラス I の好ましい透過率特性は、厚さ 0.5 mm に換算した場合、波長 400~700 nm の分光透過率において透過率が 50%を示す波長が 630 nm 未満である。なお、上記分光透過率を測定する際には、両面とも光学研磨された試料を用いる。上記透過率は外部透過率と呼ばれるもので、試料の表面反射による透過率の減少分も含む。また、透過率が 50%となる波長を λ_{50} と表すことにする。波長 400~700 nm において、 λ_{50} が一波長のみ存在することが望ましい。また、波長 400~700 nm において、 λ_{50} よりも短波長側の任意の波長で透過率が 50%より高く、 λ_{50} よりも長波長側の任意の波長で透過率が 50%より低いことが望ましい。

【0034】

厚さ 0.5 mm に換算した場合に、上記透過率が 50%以上となる波長域の長

波長端が630 nm未満であることが好ましく、前記長波長端が605～625 nmの範囲にあることがより好ましい。さらに、前記厚さに換算した場合に、波長400 nmにおける透過率が80%以上であることがさらに好ましい。

【0035】

また、波長400～700 nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615 nmになる厚さが0.1～0.8 mmの範囲にあって、前記厚さにおける波長400 nmの透過率が80%以上、波長800～1000 nmの透過率が5%未満、波長1200 nmの透過率が20%未満であることが好ましい。さらに、波長400～700 nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長 (λ_{50}) が615 nmになる厚さが0.3～0.6 mmの範囲にあることが好ましく、当該厚さにおいて上記透過率特性を備えることがより好ましい。

【0036】

ガラス I の分光透過率曲線は図1に示すものに代表される。 λ_{50} が波長615 nmになる厚さに換算した場合に、 λ_{50} となるもう一つの波長が紫外域に存在する。可視域の λ_{50} を λ_{50} (可視) とし、紫外域の λ_{50} を λ_{50} (紫外) とすると、 λ_{50} (紫外) は概ね320～360 nmの範囲に存在することが好ましい。 λ_{50} (紫外) から λ_{50} (可視) の波長域において、波長が長くなるに伴い透過率が単調に増加した後、単調に減少して λ_{50} (可視) において50%となる。この範囲において、透過率は50%以上を示す。これはガラスの厚みに関係ない。さらに前記厚さにおいて、波長400 nmの透過率が80%以上であることが好ましい。 λ_{50} (可視) から波長800 nmにかけて波長が長くなるに伴い、透過率は単調に減少する。波長400～1200 nmの分光透過率において、波長800～1000 nmの波長域における透過率が最も低くなる。この領域は、近赤外域であるが半導体撮像素子の感度が十分低くないので、色補正用フィルターの透過率を十分低く抑える必要がある。波長1000～1200 nmにおける半導体撮像素子の感度は波長1000 nmよりも短い波長域に比べると低下しているので、透過率の上限は緩和される。したがって、透過率が所定以下であれば、波長1000～1200 nmにおいて波長とともに透過率が単調に増加しても構わない。

【0037】

なお、ガラスⅠの屈折率 n_d は1.5付近、アッペ数 ν_d は74.5付近が得られる。

これらの透過率特性により、ガラスⅠを用いたフィルターは固体撮像素子などの色補正を良好に行うことができる。

【0038】

〈耐候性〉

長期的な使用に耐えるためには、優れた耐候性が必要である。耐候性が低いとガラス表面に曇りが発生し、光学フィルターなどの用途に耐えられないものになってしまう。

【0039】

ガラスⅠは優れた透過率特性と耐候性を兼ね備えている。耐候性は光学研磨したガラス試料を80℃、相対湿度90%の高温高湿槽中に1000時間保持した後、試料の光学研磨された表面の焼け状態を目視観察して調べる。その結果、焼け状態が観察されなければ長期的な使用に十分耐え得る良好な耐候性を確認できる。ガラスⅠは上記条件のもと焼け状態は観察されず、良好な耐候性を有していることが確認されている。

【0040】

〈耐失透性〉

ガラスⅠは光学フィルターなどに使用されるため、上記のように制御された透過率特性を備えている。しかし、製造過程でガラス中に結晶が発生すると透過率特性に悪影響を及ぼす。したがって、耐失透性はガラスⅠが備えるべき重要な特性である。耐失透性は液相温度によって評価できる。耐失透性の向上は液相温度の低下に対応する。液相温度が高くなると、熔融ガラスから、ガラスⅠよりなるガラス成形体を成形する際、失透しないように成形温度を高くしなければならない。それに伴い、ガラスの成形が困難になったり、成形時のガラスの粘性が低下し、ガラス成形体となる熔融ガラス中で対流がおきて脈理が発生したり、ガラスからの揮発が著しくなり、ガラス成形体表面が変質したり、揮発物が成型型に付着して汚染するといった問題が生じる。

【0041】

従来のガラスでは上記透過率特性を付与するため、Cuの量を増加させると液相温度が上昇し、上記諸問題が発生する。それに対し、ガラスIは良好な透過率特性を備えつつ、液相温度を750℃以下に抑えることができるが、720℃以下に抑えることが好ましく、700℃以下に抑えることがより好ましく、680℃以下に抑えることがさらに好ましい。液相温度がこの範囲であれば、成形条件の選択範囲が広がるとともに、良好な近赤外光吸収ガラスが得られやすくなる。

【0042】

液相温度の測定は、白金坩堝に入れられた複数のガラス試料を用意し、これらを一定の間隔の異なる温度下に1時間保持する。その後、試料中の結晶を顕微鏡などで観察し、結晶が消失する温度の上限をもって液相温度とすればよい。

また、ガラスIのガラス転移温度は、一般に550℃以下であるので、精密プレス成形（モールド成形）によって成形後に光学機能面に研削や研磨などの機械加工を施すことなしに、レンズ、回折格子などの光学素子を成形することもできる。

【0043】

次に、本発明の近赤外光吸収ガラスIIについて説明する。

本発明の近赤外光吸収ガラスIIは、実質的にヒ素および鉛を含まず、波長400～700nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長（ λ_{50} ）が615nmになる厚さが0.1～0.8mmの範囲にあつて、前記厚さにおける波長400nmの透過率が80%以上、波長800～1000nmの透過率が5%未満、波長1200nmの透過率が20%未満のガラスである。

【0044】

ここで、実質的にヒ素、鉛を含まないとは、前述のガラスIの説明において触れたように、ガラス原料として使用しないということであつて、不純物としても排除することが望ましい。

【0045】

上記透過率特性によれば、ガラスの厚みを薄くしても、固体撮像素子の色補正用フィルターなどに良好に適用できる。この観点から、前記厚さにおいて透過率

50%となる波長域の長波長端が615 nmであることが好ましい。また、波長400～700 nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が605～625 nmの範囲にある場合、ガラスIIの厚さが0.1～0.8 mmの範囲にあることが好ましい。

【0046】

また、波長400～700 nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615 nmになる厚さが0.1～0.8 mmの範囲にあつて、前記厚さにおける波長400 nmの透過率が80%以上、波長800～1000 nmの透過率が5%未満、波長1200 nmの透過率が20%未満であることが好ましい。さらに、波長400～700 nmの分光透過率において透過率が50%を示す波長が615 nmになる厚さが0.3～0.6 mmの範囲にあることが好ましく、当該厚さにおいて上記透過率特性を備えることがより好ましい。

さらに、前述のガラスIが好ましい透過率特性として備える諸特性をガラスIIも備えることが好ましい。

【0047】

当該ガラスIIの具体的な組成としては、銅含有のフッ燐酸塩ガラスを挙げることができる。

より好ましい組成はガラスIと同様であり、中でも好ましい組成は、前記のガラスI-a～fの各ガラスである。これらの好適な組合せについてもガラスIの説明で触れたとおりである。

【0048】

当該ガラスIIにおいてもガラスIと同様の理由により、液相温度が750℃以下であることが好ましいが、720℃以下に抑えることが好ましく、700℃以下に抑えることがより好ましく、680℃以下に抑えることがさらに好ましい。液相温度の測定はガラスIの説明と同様である。耐候性についてもガラスIと同様である。

【0049】

次に、本発明の近赤外光吸収ガラスI、IIの製造方法について、一例を挙げて説明する。

本発明のガラス I、II は、ともに従来の銅含有のフッ燐酸塩ガラスと同様の方法で製造される。すなわち、燐酸塩、フッ化物、炭酸塩、硝酸塩、酸化物などの原料を適宜用いて、所望の組成になるよう原料を秤量し、混合した後、白金坩堝中にて 750～900℃にて溶解する。好ましくは 850℃以下である。その際、フッ素成分の揮発を抑制するため白金等の蓋を用いることが望ましい。また、溶解雰囲気は大気中で問題ないが、Cu の価数変化を抑えるため酸素雰囲気にするか、熔融ガラス中に酸素をバブリングするのが好ましい。

【0050】

熔融状態のガラスを攪拌、清澄を行った後、ガラスを流し出して成形する。ガラスを流し出す際は液相温度付近の温度まで降温し、ガラスの粘度を高めてから行う方が流し出したガラスの対流が起こりにくく、脈理が生じにくい。

ガラスの成形方法は、キャスト、パイプ流出、ロール、プレスなど従来から用いられている方法を使用できる。成形されたガラスは予めガラスの転移点付近に加熱されたアニール炉に移し、室温まで徐冷される。

【0051】

次に、本発明の近赤外光吸収素子は、前述の本発明のガラス I または II からなる光学素子であって、近赤外光吸収フィルターに使用される薄板状のガラス素子や、レンズなどを例示することができる。これらの素子は固体撮像素子の色補正用に好適であり、その成形方法としては上記成形方法や上記成形方法によって得られた成形体に切断、切削、研削、研磨などの機械加工を施す方法、ガラス I またはガラス II からなるプリフォームを成形し、このプリフォームを加熱、軟化してプレス成形する方法（特に光学機能面に研削、研磨などの機械加工を施すことなしに最終製品をプレス成形する精密プレス成形法）などを例示することができる。

【0052】

これらの近赤外光吸収素子は、ガラス I またはガラス II からなるので、薄くしても良好な色補正機能を有し、優れた耐失透性、耐候性を備えている。なお、近赤外光吸収素子の厚さ（透過光の入射面と出射面の間隔）は当該素子の透過率特性を考慮して決められるが、概ね 0.1～0.8 mm の間で決めることが望まし

く、0.3～0.6 mmの間で決めることがより望ましい。さらに λ_{50} が605～625 nmの範囲にあることが好ましく、615 nmであることが特に好ましい。このような近赤外光吸収素子を得るためには、ガラス I またはガラス II の組成を調整し、上記特性が得られる厚みに加工すればよい。

【0053】

次に近赤外光吸収フィルターについて一例を示しながら説明する。このフィルターは両面が光学研磨されたガラス I またはガラス II からなる板状の近赤外光吸収素子を備えており、この素子によってフィルターの色補正機能が付与される。この素子の片面には、両面とも光学研磨された板状の水晶が貼り合わされている。水晶の片面には可視光を透過し両面とも光学研磨された板状の光学ガラス、例えばBK-7が貼り合わされている。このような構造によって近赤外光吸収フィルターは構成されるが、薄板状光学ガラスの片面にもう一枚、可視光を透過し両面とも光学研磨された板状の光学ガラス（例えばBK-7）を貼り合わせてもよい。フィルターの表面には必要に応じて光学多層膜を形成する。

【0054】

このフィルターは固体撮像素子の撮影画像の色補正を行うため、固体撮像素子の受光面の前に配置される。このフィルターによれば、ガラス I またはIIからなる近赤外光吸収素子が使用されているので、良好な色補正機能を備えつつ、フィルターの厚みを薄くすることができる。また、優れた耐候性を有するガラス I またはIIからなる近赤外光素子を使用しているので長期に使用しても表面焼けなどの劣化を防止することもできる。

【0055】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0056】

実施例 1～12

ガラス原料として $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 AlF_3 、 Li_2CO_3 、 NaF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 ZnF_2 、 Sb_2O_3 、 CuO などを、表1、表2に示

される組成のガラスが得られるよう秤量混合し、白金製坩堝中に投入し、蓋をして790℃から850℃で溶解し、攪拌して脱泡、均質化を行った後、予熱した金型に流し出し、所定形状に成形した。得られたガラス成形体をガラス転移点付近に加熱したアニール炉に移し、室温まで徐冷した。得られたガラスからテストピースを切り出し、下記のようにして諸特性を測定した。

【0057】

ガラスの分光透過率は、厚さ0.5mmのガラスの波長200～1200nmの透過率を、分光光度計を使用して測定した。このようにして得られた透過率を、波長615nmにおいて透過率50%となるような厚みに換算した場合の各波長における透過率を算出した。

【0058】

熱膨張係数は、熱機械分析装置を用いて測定した100～300℃の平均線膨張係数である。

液相温度は、ガラスを白金坩堝に入れ、10℃刻みで所定の温度に1時間保持した際に、結晶が消失する温度の上限から求めた。

【0059】

耐候性は、光学研磨したガラスサンプルを80℃、相対湿度90%の高温高湿槽中に1000時間保持した後のガラス表面のヤケ状態を目視観察し、ヤケが認められないものを良好な耐候性（耐候性あり）とした。

【0060】

実施例1～12の各ガラスの組成、波長615nmにおける透過率が50%となる厚み（ λ_{50} =615nmとなる肉厚）、その厚みにおける波長400nm、600nm、800nm、900nm、1000nm、1200nmにおける透過率、厚さ0.5mmにおける波長400nm、600nm、800nm、900nm、1000nm、1200nmにおける透過率、液相温度LT、耐候性の良否を表1～表5に示す。いずれの実施例においても、 λ_{50} =615nmの場合の肉厚における波長800～1000nmの透過率は5%未満であった。また、波長400～1200nmにおける分光透過率は、図1に示すものとほぼ同様のものとなった。

【0061】

以上のことから、本発明のフッ燐酸塩ガラスは肉厚が薄く、色も改善され耐候性、耐失透性が優れているものとなった。

なお、得られた各ガラスのガラス転移温度は360℃付近、屈伏点は400℃付近であった。

【0062】

比較例 1、2

ガラス I の組成範囲外の組成を有するガラスを2種類、上記実施例と同様に溶解し、攪拌して脱泡、均質化を行った後、所定形状に成形した。得られたガラス成形体をガラス転移点付近に加熱したアニール炉に移し、室温まで徐冷し、得られたガラスからテストピースを切り出して評価した。2種類のガラスの組成ならびに評価結果を比較例 1、2として表1～表5に示す。表より明らかなように両比較例のガラスとも所望の透過率特性が得られず、液相温度が800℃以上と高かった。

【0063】

【表1】

| | | 組 成 | | | | | | | |
|-----|----|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | カチオン成分(カチオン%) | | | | | | | |
| | | P ⁵⁺ | Al ³⁺ | Li ⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
| 実施例 | 1 | 24.26 | 8.09 | 21.68 | 7.72 | 5.66 | 11.99 | 8.75 | 7.48 |
| | 2 | 39.04 | 15.57 | 11.97 | 6.93 | 3.72 | 7.82 | 5.70 | 4.87 |
| | 3 | 30.32 | 4.26 | 39.54 | 5.37 | 2.87 | 6.05 | 4.41 | 3.77 |
| | 4 | 35.32 | 11.76 | 19.27 | 5.66 | 4.02 | 8.53 | 6.23 | 5.33 |
| | 5 | 28.20 | 9.40 | 20.29 | 12.99 | 4.19 | 8.85 | 6.47 | 5.53 |
| | 6 | 36.74 | 10.10 | 19.84 | 7.05 | 4.09 | 8.67 | 6.33 | 3.20 |
| | 7 | 28.34 | 11.38 | 23.51 | 7.48 | 4.01 | 8.44 | 6.16 | 5.28 |
| | 8 | 28.82 | 11.20 | 23.14 | 7.36 | 3.94 | 8.31 | 6.06 | 5.20 |
| | 9 | 28.82 | 13.94 | 23.26 | 7.40 | 3.06 | 6.46 | 4.70 | 4.03 |
| | 10 | 28.19 | 11.32 | 23.36 | 4.75 | 3.97 | 8.39 | 6.11 | 5.23 |
| | 11 | 28.21 | 14.00 | 23.33 | 7.43 | 4.00 | 8.37 | 6.11 | 5.23 |
| | 12 | 27.83 | 13.79 | 23.02 | 7.32 | 3.93 | 8.26 | 6.04 | 5.16 |
| 比較例 | 1 | 40.46 | 0.03 | 20.50 | 0.00 | 14.50 | 7.54 | 5.50 | 10.38 |
| | 2 | 38.54 | 10.59 | 20.83 | 0.00 | 4.29 | 9.08 | 9.11 | 3.38 |

【0064】

【表 2】

| | | 組 成 | | | | | | | |
|-----|----|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------|----------------|-----------------|------------|
| | | カチオン成分(カチオン%) | | | | | アニオン成分(アニオン%) | | |
| | | Zn ²⁺ | R ²⁺ | Cu ²⁺ | Sb ³⁺ | カチオン 合計 | F ⁻ | O ²⁻ | アニオン 合計 |
| 実施例 | 1 | 0.00 | 33.88 | 4.37 | 0.00 | 100.00 | 46.20 | 53.80 | 100.00 |
| | 2 | 0.00 | 22.11 | 4.38 | 0.00 | 100.00 | 31.55 | 68.45 | 100.00 |
| | 3 | 0.00 | 17.10 | 3.41 | 0.00 | 100.00 | 27.32 | 72.68 | 100.00 |
| | 4 | 0.00 | 24.11 | 3.88 | 0.00 | 100.00 | 31.06 | 68.94 | 100.00 |
| | 5 | 0.00 | 25.04 | 4.08 | 0.00 | 100.00 | 38.96 | 61.04 | 100.00 |
| | 6 | 0.00 | 22.29 | 3.98 | 0.00 | 100.00 | 26.73 | 73.27 | 100.00 |
| | 7 | 2.06 | 25.95 | 3.34 | 0.00 | 100.00 | 39.91 | 60.09 | 100.00 |
| | 8 | 2.67 | 26.17 | 3.29 | 0.00 | 100.00 | 39.91 | 60.09 | 100.00 |
| | 9 | 5.34 | 23.60 | 2.96 | 0.01 | 100.00 | 40.94 | 59.06 | 100.00 |
| | 10 | 5.36 | 29.07 | 3.33 | 0.00 | 100.00 | 40.87 | 59.13 | 100.00 |
| | 11 | 0.00 | 23.71 | 3.33 | 0.00 | 100.00 | 40.77 | 59.23 | 100.00 |
| | 12 | 0.00 | 23.39 | 4.65 | 0.00 | 100.00 | 40.44 | 59.56 | 100.00 |
| 比較例 | 1 | 0.00 | 37.92 | 1.09 | 0.00 | 100.00 | 19.80 | 80.20 | 100.00 |
| | 2 | 0.00 | 25.86 | 4.18 | 0.00 | 100.00 | 25.69 | 74.31 | 100.00 |

【0065】

【表 3】

表3

| | | 透過率特性 | | | | | | |
|-----|----|---------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | | 肉厚0.5mmにおけるλ ₅₀ (nm) | 肉厚0.5mmにおける透過率 | | | | | |
| | | | 波長400nmの透過率(%) | 波長600nmにおける透過率(%) | 波長800nmにおける透過率(%) | 波長900nmにおける透過率(%) | 波長1000nmにおける透過率(%) | 波長1200nmにおける透過率(%) |
| 実施例 | 1 | 591 | 80.2 | 42.2 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 5.8 |
| | 2 | 602 | 84.1 | 50.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 5.8 |
| | 3 | 605 | 86.0 | 53.2 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 5.1 |
| | 4 | 604 | 85.2 | 53.2 | 0.2 | 0.2 | 0.8 | 5.9 |
| | 5 | 598 | 83.8 | 49.6 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 7.2 |
| | 6 | 603 | 85.2 | 50.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 6.1 |
| | 7 | 609 | 84.2 | 55.5 | 0.2 | 0.2 | 1.0 | 14.2 |
| | 8 | 615 | 85.2 | 58.2 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 10.2 |
| | 9 | 615 | 85.2 | 57.8 | 0.2 | 0.2 | 1.4 | 11.2 |
| | 10 | 615 | 82.5 | 58.3 | 0.4 | 0.6 | 1.5 | 13.2 |
| | 11 | 608 | 86.2 | 53.2 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 11.8 |
| | 12 | 592 | 80.4 | 48.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 5.9 |
| 比較例 | 1 | 580 | 77.8 | 46.8 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 7.8 |
| | 2 | 574 | 58.0 | 37.0 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 4.4 |

【0066】

【表 4】

表4

| | | 透過率特性 | | | | | | |
|-----|----|--|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| | | 肉厚(λ_{50} = 615nm) (mm) | 肉厚(λ_{50} =615nm)における透過率 | | | | | |
| | | | 波長400nm の透過率(%) | 波長600nm における透過率(%) | 波長800nm における透過率(%) | 波長900nm における透過率(%) | 波長1000nm における透過率(%) | 波長1200nm における透過率(%) |
| 実施例 | 1 | 0.33 | 84.8 | 57.4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 17.0 |
| | 2 | 0.42 | 84.9 | 57.1 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 11.5 |
| | 3 | 0.45 | 87.0 | 57.1 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 9.9 |
| | 4 | 0.44 | 82.2 | 57.5 | 0.2 | 0.2 | 1.1 | 11.8 |
| | 5 | 0.42 | 85.5 | 57.0 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 12.4 |
| | 6 | 0.44 | 86.3 | 57.6 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 10.2 |
| | 7 | 0.42 | 86.2 | 57.1 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 14.2 |
| | 8 | 0.50 | 85.2 | 58.2 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 10.2 |
| | 9 | 0.50 | 84.8 | 57.8 | 0.2 | 0.2 | 1.4 | 11.2 |
| | 10 | 0.50 | 82.5 | 58.3 | 0.2 | 0.2 | 1.5 | 13.2 |
| | 11 | 0.44 | 86.8 | 57.0 | 0.2 | 0.2 | 1.8 | 15.1 |
| | 12 | 0.34 | 84.8 | 56.0 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 19.4 |
| 比較例 | 1 | 0.38 | 83.9 | 59.8 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 22.4 |
| | 2 | 0.20 | 70.1 | 60.6 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 29.0 |

【0067】

【表 5】

表5

| | | 液相温度 LT(°C) | 耐候性 |
|-----|----|----------------|------|
| 実施例 | 1 | 750 | やけなし |
| | 2 | 750 | やけなし |
| | 3 | 750 | やけなし |
| | 4 | 750 | やけなし |
| | 5 | 750 | やけなし |
| | 6 | 750 | やけなし |
| | 7 | 670 | やけなし |
| | 8 | 650 | やけなし |
| | 9 | 630 | やけなし |
| | 10 | 670 | やけなし |
| | 11 | 690 | やけなし |
| | 12 | 720 | やけなし |
| 比較例 | 1 | 830 | やけなし |
| | 2 | 920 | やけなし |

【0068】

実施例 13

実施例 1～12と同様にして、ガラスを溶解、清澄、均質化し、鋳型に射込んで実施例 1～12と同様の組成を有するガラスからなるガラス板を成形した。こ

のガラス板をスライスした後、両面に光学研磨を施して所望の厚みの薄板とした。この薄板をダイシング加工して前記厚みを有する所望の大きさの近赤外光吸収素子を得た。当該素子の厚みは波長 $615 \pm 10 \text{ nm}$ において透過率 50% となる肉厚とし、サイズは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \sim 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ とした。次に、板状に加工された水晶と 2 枚の光学ガラス (BK-7) からなる薄板ガラスを準備し、それぞれの両面に光学研磨を施した。そして、近赤外光吸収素子、水晶、BK-7 製薄板ガラス 2 枚の順に積層されるように光学研磨された面で各薄板を貼り合わせ、最外表面に光学多層膜を設けて近赤外光吸収フィルターを作製した。このフィルターを固体撮像素子の受光面前側に配置して撮影された画像を観察した結果、良好な色補正がなされていることを確認した。

【0069】

実施例 14

実施例 1～12 と同様にして、ガラスを溶解、清澄、均質化してガラス融液とし、白金製ノズルから流下させた。そして、適量のガラス融液を受け型に受けて、球状のガラスプリフォームを成形した。成形されたプリフォームを一旦、室温まで冷却し、再度、窒素ガス、あるいは窒素と水素の混合ガスのような非酸化性雰囲気中で再加熱、軟化して、プレス成形型でプレスした。プレス成形型の成形面は予め、目的とする光学素子の形状を反転した形状に精密に加工され、上記プレス工程ではこれら成形面をガラスに精密に転写した。プレス成形型中でガラスが変形しない温度にまで冷却した後、プレス成形した光学素子を成形型から取り出し、アニールした。このようにして非球面レンズや回折格子などの光学素子を得ることができた。

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、フィルターの厚みを薄くでき、耐候性に優れる近赤外光吸収ガラスを提供することができる。また、上記性質を有し、かつ耐失透性に優れる近赤外光吸収ガラスを提供することができる。

【0071】

さらに、本発明によれば、有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、フィルターの厚みを薄くでき、耐候性に優れる近赤外光吸収素子ならびに近赤外光吸収フィルターを提供することができる。また、上記性質を有し、かつ耐失透性に優れる近赤外光吸収素子ならびに近赤外光吸収フィルターを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

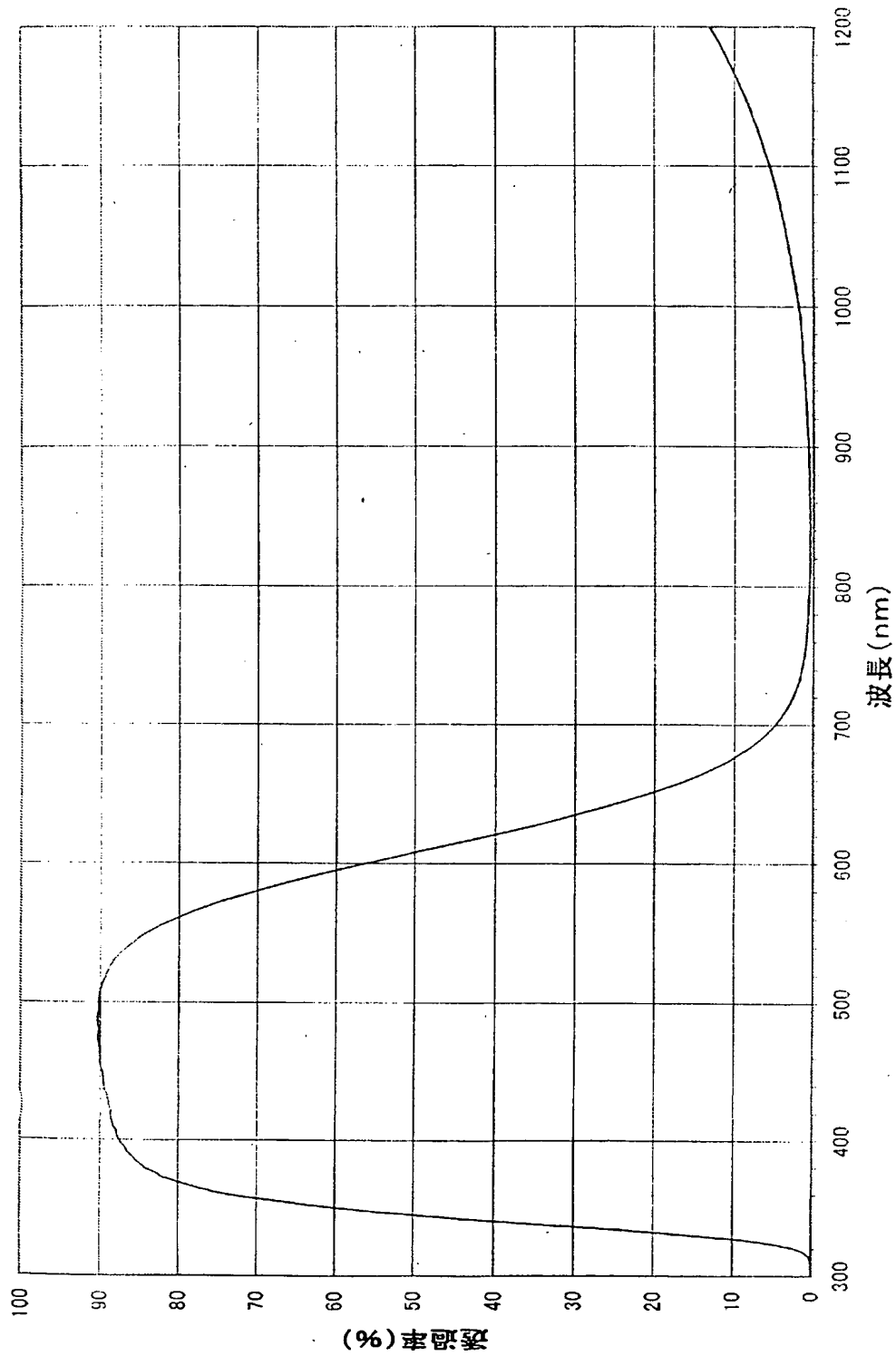
【図 1】

本発明の近赤外光吸収ガラスの 1 例の分光透過率曲線を示すグラフである。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有害なヒ素を含まなくても良好な色感度補正特性を維持すると共に、フィルターの厚みを薄くすることができ、かつ耐候性に優れた近赤外光吸収ガラスおよび該ガラスからなる近赤外光吸収素子と該ガラスを用いた近赤外光吸収フィルターを提供する。

【解決手段】 カチオン%表示で、 P^{5+} 23～41%、 Al^{3+} 4～16%、 Li^{+} 11～40%、 Na^{+} 3～13%、 R^{2+} 12～53%（ただし、 R^{2+} は Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計量）、および Cu^{2+} 2.6～4.7%を含むと共に、アニオン成分として F^{-} および O^{2-} を含む近赤外光吸収ガラス、実質的にヒ素および鉛を含まず、特定の透過率特性を有する近赤外光吸収ガラス、これらのガラスからなる近赤外光吸収素子、および前記ガラスからなるガラス板を備えた近赤外光吸収フィルターである。

【選択図】 なし

特願 2002-196785

出願人履歴情報

識別番号

[000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 ホーヤ株式会社
2. 変更年月日 2002年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 HOYA株式会社